

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 avril 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/24193 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: G21C 3/07,
C22F 1/18, C22C 16/00

Coupole, F-92400 Courbevoie (FR). CEZUS [FR/FR]; 1,
place de la Coupole, F-92400 Courbevoie (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02666

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CHAR-
QUET, Daniel [FR/FR]; CEZUS, Centre de Recherche
d'Ugine, F-73400 Ugine cedex (FR). MARDON,
Jean-Paul [FR/FR]; 27A, rue André Lassagne, F-69300
Caluire (FR). SENEVAT, Jean [FR/FR]; 11, avenue
Bertie, F-44250 Saint Brévin Les Pins (FR).

(22) Date de dépôt international:
27 septembre 2000 (27.09.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(74) Mandataire: FORT, Jacques; Cabinet Plasseraud, 84, rue
d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(30) Données relatives à la priorité:
99/12247 30 septembre 1999 (30.09.1999) FR

(81) États désignés (national): CN, JP, KR, RU, US, ZA.

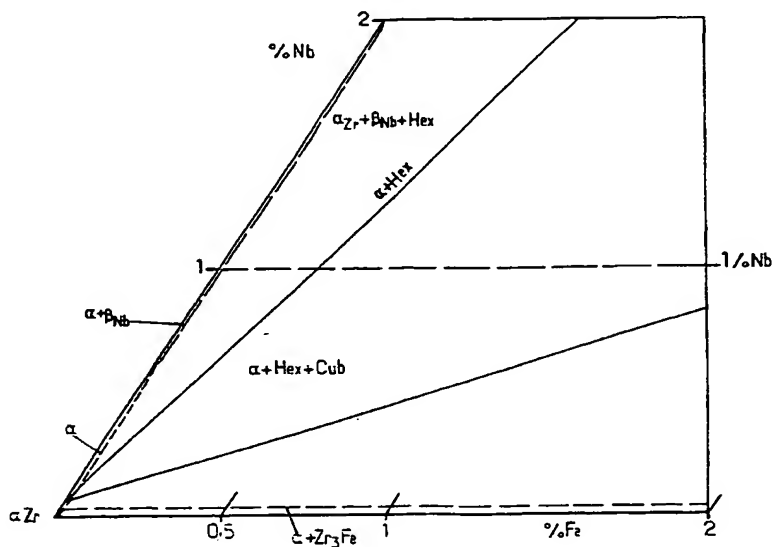
(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US):
FRAMATOME [FR/FR]; Tour Framatome, 1, place de la

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ZIRCONIUM BASED ALLOY AND METHOD FOR MAKING A COMPONENT FOR NUCLEAR FUEL ASSEMBLY WITH SAME

(54) Titre: ALLIAGE A BASE DE ZIRCONIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSANT POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN UN TEL ALLIAGE



(57) Abstract: The invention concerns a zirconium alloy, containing, besides unavoidable impurities, 0.02 to 1 % iron, 0.8 to 2.3 % niobium, less than 2000 ppm of tin, less than 2000 ppm of oxygen, less than 100 ppm of carbon, from 5 to 35 ppm of sulphur and less than a total of 0.25 % of chromium and/or vanadium. The ratio of niobium content over iron content, optionally completed with chromium and/or vanadium content, is less than 3. The invention is applicable to nuclear reactor components.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/24193 A1

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: L'invention concerne un alliage de zirconium. Il contient, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1 % de fer, 0,8 % à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium. Le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, est inférieur à 3. Application à des composants de réacteur nucléaire.

ALLIAGE A BASE DE ZIRCONIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE
COMPOSANT POUR ASSEMBLAGE
DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN UN TEL ALLIAGE

5 La présente invention concerne les alliages à base de
zirconium destinés à constituer des composants pour
assemblage de combustible nucléaire utilisables dans les
réacteurs nucléaires à eau légère tels que les gaines de
10 crayon de combustible nucléaire ou les tubes guides
d'assemblage, ou même des produits plats tels que des
plaquettes de grille.

Elle trouve une application particulièrement
importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la
fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combus-
15 tible destinés à ceux des réacteurs à eau sous pression
dans lesquels les risques de corrosion sont particu-
lièrement élevés par suite d'une teneur forte en lithium et
éventuellement de risques d'ébullition, ainsi que dans
celui des feuillards utilisés pour les composants de
20 structure des assemblages de combustible de tels réacteurs.
Elle propose également un procédé de fabrication de tels
composants.

La demande de brevet PCT FR99/00737 propose un alliage
à base de zirconium contenant également, en poids, en
25 dehors des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de
fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe
constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8
à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à
2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à
30 35 ppm de soufre et moins de 50 pm de silicium, le rapport
entre la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou
en vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30.

L'invention est fondée sur des constatations faites par
les inventeurs au cours d'une étude systématique des phases
35 intermétalliques et des formes cristallographiques de ces
phases qui apparaissent lorsque l'on fait varier les

teneurs relatives en fer et en niobium alors que les teneurs en étain, soufre et oxygène sont décrites dans la demande mentionnée plus haut. Elle est également fondée sur la constatation, faite expérimentalement, que la nature et la forme cristallographique des phases intermétalliques contenant du zirconium, du fer et du niobium, ont une influence importante sur la résistance à la corrosion dans divers environnements.

En particulier il a été constaté que la présence de composés à structure cristalline à maille cubique à faces centrées, obtenue grâce à une proportion de fer par rapport au niobium suffisante pour conduire à la présence de $(Zr Nb)_4 Fe_2$, aux dépens du composé $Zr (Nb, Fe)_2$ à maille hexagonale et de la phase βNb qui prédominent aux rapports élevés Nb/Fe, améliore notablement la corrosion en milieu fortement lithié, tel que celui qui existe au début d'un cycle de fonctionnement de certains réacteurs à eau sous pression. En revanche, la présence de la phase à maille cubique à faces centrées en trop grande quantité dégrade légèrement la tenue à la corrosion en milieu aqueux.

La présente invention vise notamment à fournir un alliage permettant d'arriver à des composants dont la composition peut être adaptée de façon optimale aux conditions d'utilisation prévues et dont la composition n'est pas de nature à gêner de façon excessive les étapes de fabrication.

Dans ce but, l'invention propose notamment un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport R entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant inférieur à 3.

Le choix du rapport $R = (\text{Nb}-0,5 \text{ \%}) / (\text{Fe}+\text{Cr}+\text{V})$ résulte de la constatation que la phase à maille cubique à faces centrées apparaît dès que la relation entre la teneur en Fe (plus en Cr et V s'ils sont présents) et la teneur en Nb est telle que R soit inférieur à un seuil qui dépend légèrement des teneurs en autres éléments et de la température mais est au plus de 3.

L'invention propose également un procédé de fabrication d'un tube suivant lequel :

- on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, est inférieur à 3,

- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

- on file une ébauche après chauffage à une température entre 600°C et 800°C ;

- on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

- on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

Le traitement thermique final laisse le tube à l'état recristallisé, favorable à la résistance au fluage, sans modification de la nature des phases. L'ajout de chrome et/ou de vanadium, qui se substitue au fer et au niobium dans la phase hexagonale, permet de contrôler la proportion entre les deux phases hexagonale et cubique à faces

- Sn : 0,15 % à 0,20 % en poids
- Cr et/ou V : 0,01 à 0,1 % en poids
- O₂ : entre 1000 et 1600 ppm
- S : entre 5 et 35 ppm
- 5 - C : moins de 100 ppm

Les caractéristiques ci-dessus ainsi que d'autres apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, de modes particuliers de réalisation, donnés à titre
10 d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

- la figure 1 est un diagramme ternaire montrant les composés intermétalliques et microstructures qui
15 apparaissent pour divers domaines de composition, pour une teneur de 0,2 % en étain, à une température comprise entre 560°C et 620°C;

- la figure 2 montre à grande échelle une fraction du diagramme ;

- la figure 3 montre des résultats d'essais de
20 corrosion en milieu lithié sur des échantillons à teneurs variables en fer et en niobium.

Les teneurs en carbone et en oxygène étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus
25 haut. La teneur en étain était de 0,2 % et la teneur en soufre de 10 ppm.

Les échantillons ont été fabriqués par des opérations thermo-métallurgiques à une température ne dépassant pas
30 620°C, tout traitement dépassant cette valeur au-delà de l'opération de filage réduisant la résistance à la corrosion à chaud.

Le diagramme ternaire de la figure 1 fait apparaître, pour des rapports Fe/Nb inférieurs à 0,3 environ, l'existence d'une zone dans laquelle coexistent la

phase αZr (à l'exclusion de la phase βZr qui est très défavorable du point de vue de la résistance à la corrosion), les précipités de phase βNb et la phase intermétallique $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ qui a une structure hexagonale.

5 Pour un rapport Fe/Nb élevé, et cela jusqu'à une teneur en niobium de l'ordre de 50 %, supérieure de plus d'un ordre de grandeur aux teneurs utilisées, apparaît également le composé $(\text{Zr},\text{Nb})_4\text{Fe}_2$, qui est cubique à face centrée. La phase βNb ne disparaît complètement que pour un rapport
10 Fe/Nb de l'ordre de 0,6.

Il est apparu, comme on le verra plus loin, qu'une teneur élevée en niobium est très favorable à la résistance à la corrosion en eau lithiée.

Pour faire coexister les phases cubique et hexagonale,
15 un rapport Fe/Nb plus élevé que 0,3 sera favorable en respectant la relation $(\text{Nb}-0,5 \text{ \%})/(\text{Fe}+\text{Cr}+\text{V}) > 2,5$.

Une étude précise du diagramme ternaire pour les teneurs faibles en Fe et Nb montre que la teneur de Nb en solution solide évolue avec la teneur en Fe, à Nb constant.

20 Dès que la teneur en Fe dépasse 60 - 70 ppm pour l'alliage selon la présente invention, on voit apparaître la forme $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ hexagonale qui se substitue à la phase βNb pour un rapport en poids Nb/Fe sensiblement égal à 2,3.

Apparaît ensuite le composé $(\text{Zr},\text{Nb})_4\text{Fe}_2$ cubique à faces
25 centrées, correspondant à Nb/Fe sensiblement égal à 0,6.

Cette phase cubique à faces centrées $(\text{Zr},\text{Nb})_4\text{Fe}_2$ commence à apparaître pour :

30 1 % Nb entre 0,29 et 0,44 % Fe
1,5 % Nb entre 0,49 et 0,66 % Fe
2 % Nb au-delà de 0,78 % Fe

Le diagramme montre qu'en augmentant simultanément la teneur en Nb et en Fe, on obtient une densité d'intermétalliques plus élevée, ce qui est favorable à la corrosion en milieu lithié.

5 L'influence des teneurs en Fe et en Nb apparaît mieux sur la figure 3 qui donne la prise de poids d'échantillons d'alliage après maintien de 84 jours dans l'eau à une température de 360°C contenant 70 ppm de lithium ; la prise de poids d'un échantillon de Zircaloy 4 dans les mêmes conditions a été de 35,96 mg/dm₂.

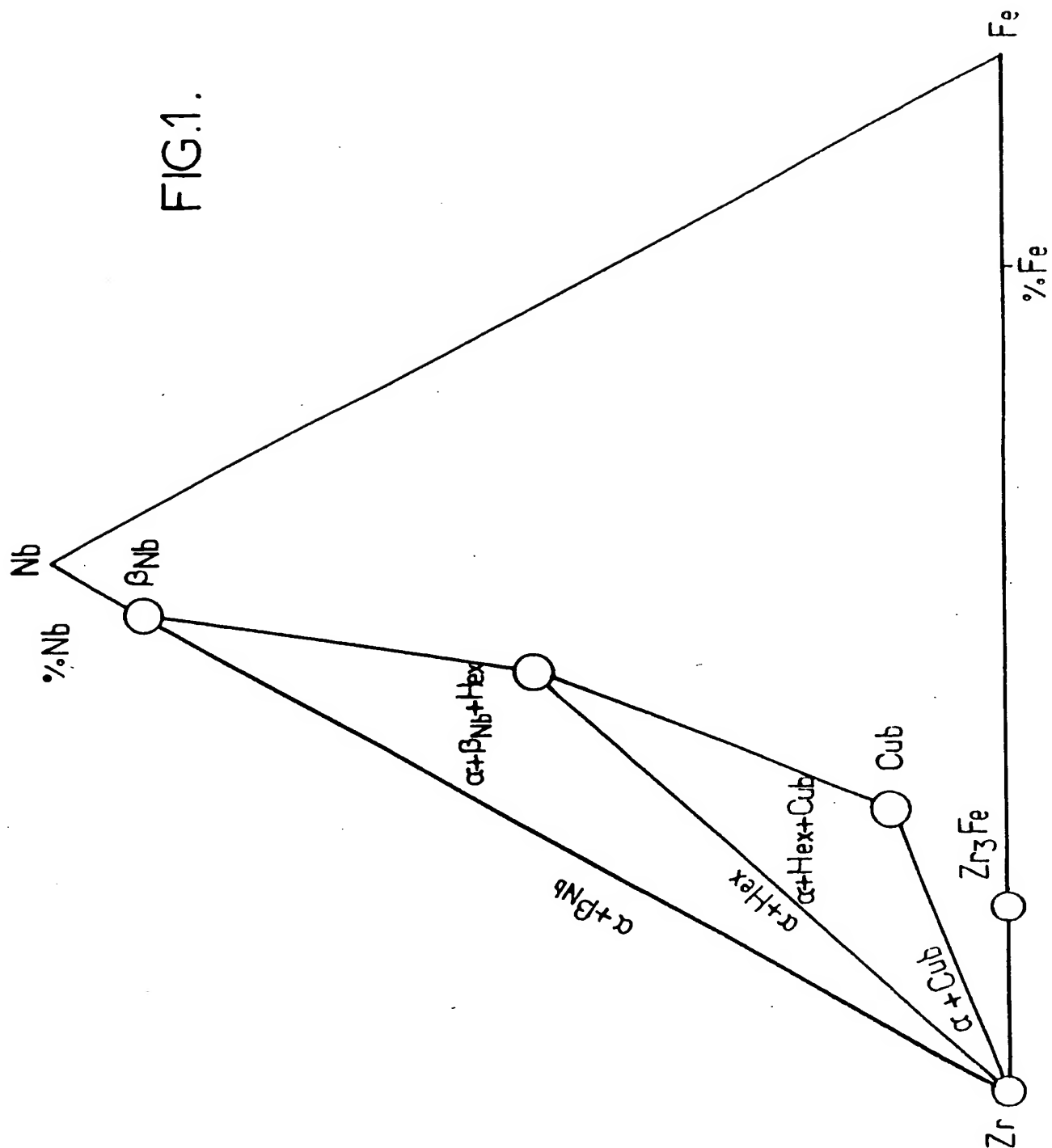
On voit immédiatement l'intérêt de la présence simultanée d'une teneur élevée en niobium et en fer et du respect de la condition exposée plus haut.

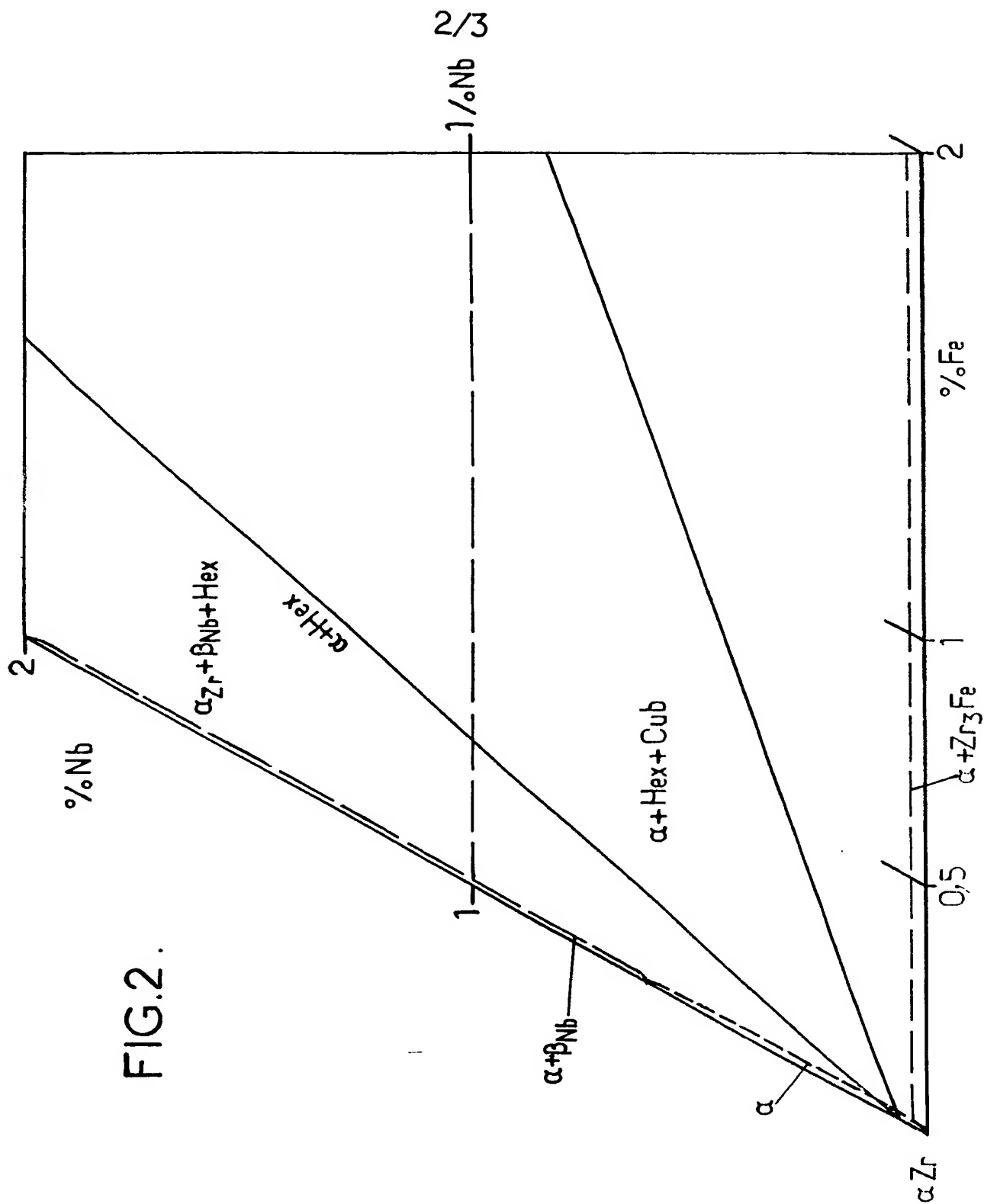
REVENDEICATIONS

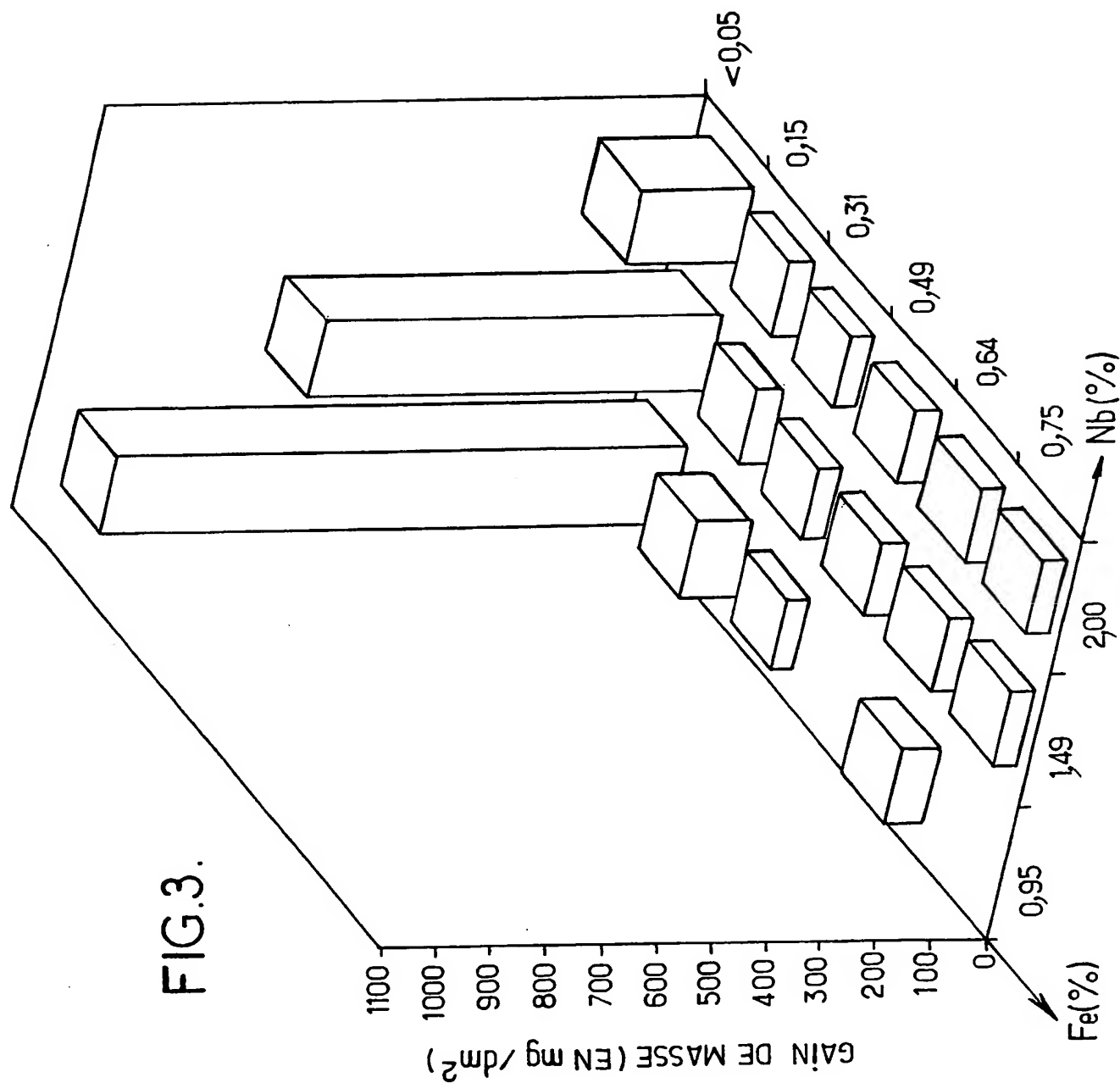
- 5 1. Alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer ,0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de
10 vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant inférieur à 3.
- 15 2. Alliage suivant la revendication 1, contenant également 0,8 % à 1,1 % en poids de niobium, 0,3 % à 0,35 % en poids de fer, 0,15 % à 0,20 % en poids d'étain, 0,01 à 0,1 % en poids de chrome et/ou de vanadium, entre 1000 et 1600 ppm d'oxygène, entre 5 et 35 ppm de soufre et moins de 100 ppm de carbone.
- 20 3. Alliage suivant la revendication 1, à 1000-1600 ppm d'oxygène.
4. Tube de gainage en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
- 25 5. Produit plat en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
6. Application de l'alliage suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous pression contenant initialement moins de 5 ppm de
30 lithium.
7. Procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, caractérisé en ce que :
35 on constitue une barre en un alliage à base de

5 zirconium contenant également en poids, en dehors
des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à
2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins
de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone,
10 de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total
de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la
teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer,
complétée éventuellement par la teneur en chrome
et/ou en vanadium, étant inférieur à 3 ;
15 on trempe à l'eau la barre après chauffage entre
1000°C et 1200°C ;
on file une ébauche après chauffage de 600°C à
800°C ;
20 on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite
ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements
thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et
on effectue un traitement thermique final entre
560°C et 620°C, l'ensemble des traitements
thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou
sous vide.

FIG. 1.







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 G21C3/07 C22F1/18 C22C16/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21C C22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WO 97 05628 A (FRAMATOME SA ; COGEMA (FR); MARDON JEAN PAUL (FR); SEVENAT JEAN (FR) 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1-8 | 1-7 |
| A | WO 93 16205 A (COMBUSTION ENG) 19 August 1993 (1993-08-19) claims 1-6 | 1-7 |
| A | FR 2 769 637 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 16 April 1999 (1999-04-16) claims 1-14 | 1-7 |
| P, X | WO 99 50854 A (CHARQUET DANIEL ; COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR); SENEVAT JEAN (FR)) 7 October 1999 (1999-10-07) claims 1-10 | 1-7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2001

Date of mailing of the international search report

20/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02666

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9705628 A | 13-02-1997 | FR 2737335 A | 31-01-1997 |
| | | CN 1194052 A | 23-09-1998 |
| | | DE 69605305 D | 30-12-1999 |
| | | DE 69605305 T | 08-06-2000 |
| | | EP 0840931 A | 13-05-1998 |
| | | ES 2140117 T | 16-02-2000 |
| | | JP 11509927 T | 31-08-1999 |
| | | US 5940464 A | 17-08-1999 |
| WO 9316205 A | 19-08-1993 | US 5244514 A | 14-09-1993 |
| | | EP 0625217 A | 23-11-1994 |
| FR 2769637 A | 16-04-1999 | JP 11194189 A | 21-07-1999 |
| | | US 6125161 A | 26-09-2000 |
| WO 9950854 A | 07-10-1999 | FR 2776821 A | 01-10-1999 |
| | | EP 1068621 A | 17-01-2001 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/02666

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G21C3/07 C22F1/18 C22C16/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G21C C22F C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | WO 97 05628 A (FRAMATOME SA ; COGEMA (FR); MARDON JEAN PAUL (FR); SEVENAT JEAN (FR) 13 février 1997 (1997-02-13) revendications 1-8 | 1-7 |
| A | WO 93 16205 A (COMBUSTION ENG) 19 août 1993 (1993-08-19) revendications 1-6 | 1-7 |
| A | FR 2 769 637 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 16 avril 1999 (1999-04-16) revendications 1-14 | 1-7 |
| P, X | WO 99 50854 A (CHARQUET DANIEL ; COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR); SENEVAT JEAN (FR)) 7 octobre 1999 (1999-10-07) revendications 1-10 | 1-7 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vlassi, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/02666

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9705628 A | 13-02-1997 | FR 2737335 A | 31-01-1997 |
| | | CN 1194052 A | 23-09-1998 |
| | | DE 69605305 D | 30-12-1999 |
| | | DE 69605305 T | 08-06-2000 |
| | | EP 0840931 A | 13-05-1998 |
| | | ES 2140117 T | 16-02-2000 |
| | | JP 11509927 T | 31-08-1999 |
| | | US 5940464 A | 17-08-1999 |
| WO 9316205 A | 19-08-1993 | US 5244514 A | 14-09-1993 |
| | | EP 0625217 A | 23-11-1994 |
| FR 2769637 A | 16-04-1999 | JP 11194189 A | 21-07-1999 |
| | | US 6125161 A | 26-09-2000 |
| WO 9950854 A | 07-10-1999 | FR 2776821 A | 01-10-1999 |
| | | EP 1068621 A | 17-01-2001 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)